

## ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION

**Publication number:** JP2000034391

**Publication date:** 2000-02-02

**Inventor:** DOI TAKAO; MATSUMOTO TOMOKO

**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD

**Classification:**

- **international:** C08L51/08; C08G65/12; C08G65/32; C08L63/00;  
C08L71/02; C08L101/10; C08L51/00; C08G65/00;  
C08L63/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-7):  
C08L63/00; C08G65/12; C08G65/32; C08L51/08;  
C08L71/02; C08L101/10

- **European:**

**Application number:** JP19980204041 19980717

**Priority number(s):** JP19980204041 19980717

**Report a data error here**

### Abstract of JP2000034391

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition having curability, especially capable of shortening a time required to attain the development of adhesiveness by including an organic polymer containing a specific reactive end group and an epoxy resin as essential components. **SOLUTION:** This composition comprises (A) a polymer containing a hydrolyzable silicon group of the formula (R1 is a 1-20C monofunctional organic group; X is a hydroxyl group or a hydrolyzable group; (a) is 1, 2 or 3) in which the polymer is partially or wholly a polymer containing a group in which (a) is 3 in the formula and (B) an epoxy resin as essential components. The component A has preferably 8,000-50,000 molecular weight. The component A is preferably a polyoxyalkylene polymer having a molecular weight distribution Mw/Mn of <=1.7, containing the hydrolyzable silicon group of the formula. The ratio of the component B used is in the ratio of A/B of preferably 100/1 to 100/300 by weight. Consequently excellent adhesiveness to various substrates can be exhibited in a short time.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-34391

(P2000-34391A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 63/00  
C 08 G 65/12  
65/32  
C 08 L 51/08  
71/02

識別記号

F I  
C 08 L 63/00  
C 08 G 65/12  
65/32  
C 08 L 51/08  
71/02

テマコード<sup>\*</sup>(参考)  
A 4 J 0 0 2  
4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全14頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平10-204041

(22)出願日 平成10年7月17日(1998.7.17)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 松本 知子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、およびエポキシ樹脂(B)からなる室温硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、およびエポキシ樹脂(B)を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、それらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000～50000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(C)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(C)の分子量分布M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(C)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(C)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(C)が、さらに、重合性不飽和基含有単量体(D)を重合して得られる重合体(E)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(C)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(C)中で重合性不飽和基含有単量体(D)を重合して得られる重合体(E)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不飽和基含有単量体(D)の一部または全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基お

よび式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】さらに、エポキシ硬化剤(F)を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8、9、10、11または12記載の室温硬化性組成物。

【請求項14】さらに、エポキシ基またはエポキシ基と反応しうる官能基と加水分解性ケイ素基を同一分子中に含有する化合物(G)を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、12または13記載の室温硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性発現に至る時間が短くかつ種々の基材に対する接着性に優れた硬化物を与える室温硬化性組成物に関する。

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。そのような重合体およびそれを使用した組成物として、特公昭61-18570および特公昭61-18582にはケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基含有重合体であって分子量15000以下の低分子量の重合体を使用した硬化性組成物が記載されている。しかしこのような組成物を硬化して得られる硬化物は伸びや強度が不充分であり、また、特に空気中の湿分で硬化する一液型硬化性組成物の場合、深部の硬化性が著しく劣っている欠点があった。また、同様の末端加水分解性ケイ素基を有する化合物であって、高分子量かつ分子量分布M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1にきわめて近い重合体およびそれを使用した硬化性組成物が特開平3-72527や特開平4-283258などで知られているが、この場合、硬化物の伸び、強度および硬化性は改善されているものの、特に迅速に硬化させて硬化物を得たい場合、その硬化性は未だ充分ではなかった。また、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合したケイ素基と比較して、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合したケイ素基はその

加水分解速度が速くなり、そのような末端を有する重合体の硬化速度は速くなると期待される。そのような重合体として、特公昭58-10418および特公昭58-10430にはケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の低分子量の重合体が記載されている。このような重合体はその硬化速度は確かに速くなっているものの、特に低温での内部硬化性や、硬化物の伸びや柔軟性の点で充分ではなかった。また、これらの重合体は接着力が低い欠点があり、特に接着剤の用途に使用した場合、その接着性は不充分であった。一方、接着性を改良する方法として、特公平2-35793にはケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性ケイ素基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体とアクリル系重合体を併用する方法が、また、特開昭61-268720、特開平7-2828には加水分解性ケイ素基を有する重合体とエポキシ樹脂を併用する方法が提案されている。このような方法は硬化物の強度および接着力を改善する効果はあるものの、硬化速度の点では未だ充分でなく、特に接着剤として使用する場合、できるだけ短い時間で接着性が発現することが望まれていた。

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の反応性末端基を有する有機重合体を用いて、硬化性特に接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物に関する下記の発明である。下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、およびエポキシ樹脂(B)を必須成分とする室温硬化性組成物。

-S i X<sub>a</sub> R<sup>1</sup>, - . . . (1)

(式(1)中、Rは炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、それらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

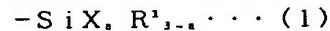
(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーポネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(C)という)について代表して説明する。

(ポリオキシアルキレン重合体(C))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(C)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627等に提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(C)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合

体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。また、特に重量平均分子量(M<sub>w</sub>)および数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.6以下であることがさらに好ましく、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.5以下であることが特に好ましい。本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(C)はこのようないくつかのポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が小さいほど、それを原料として得られる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(C)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。

50 硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポ

リオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3~8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。該ポリオキシアルキレン重合体(C)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(C)は式(2)で表される基を有することが好ましい。



(式(2)中、R<sup>0</sup>は2価の有機基、R<sup>1</sup>、X、aは上記に同じ。)

式(1)、(2)中R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。R<sup>1</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよい。Xにおける加水分解性基としては、たとえばハログン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などが挙げられる。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特には限

定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法で導入できる。

(イ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式(3)中、R<sup>1</sup>、X、aは前記に同じ。)

オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、バラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、

白金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30~150°C、好ましくは60~120°Cの温度で数時間行うことが好ましい。

(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(4)で表される化合物を反応させる方法。



(式(4)中、R<sup>1</sup>、X、aは前記に同じ。R<sup>2</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてよい。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cの温度で数時間行うことが好ましい。(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(5)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

(ニ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカブト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させる方法。Wがメルカブト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてよ

く、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cで数時間~数十時間行うことが好ましい。

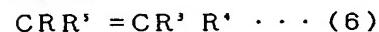
(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合)重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(C)と同様の製法で製造できる。主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオール等の水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(C)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(C)と同様の製法で製造できる。

(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基)本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(H)」という)を有する重合体であることを要する。「加水分解性ケイ素基(H)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシリル基が特に好ましい。トリアルコキシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し(-SiX+H<sub>2</sub>O→-SiOH+HXで表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシリル基は、アルキルジアルコキシリル基またはジアルキルアルコキシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で充分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。またトリアルコキシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリ

アルコキシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシリル基、トリエトキシリル基がより好ましく、トリメトキシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(H)」としてはトリメトキシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(H)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(H)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100% (すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(H)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(H)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(H)であることが好ましい。また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(H)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(H)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(H)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(H)の割合が50~80%のときは、弹性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(H)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(H)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。  
(ホ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(H)を併有する重合体を使用する。  
(ヘ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(C)および加水分解性ケイ素基(H)を有

する重合体(A)の両方を使用する。本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000～50000であることが好ましい。柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000～50000の重合体が好ましい。分子量は、8000～25000であることが特に好ましく、12000～20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000～30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000～20000であることがより好ましく、12000～20000であることが特に好ましい。(重合性不飽和基含有単量体(D)を重合して得られる重合体(E))

重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(C)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(C)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(D)を重合して得られる重合体(E)を含有することが好ましい。重合体(E)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。重合性不飽和基含有単量体(D)の代表的なものとしては、たとえば下記式(6)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式中、R、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

R、R<sup>3</sup>における有機基としては炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>における有機基は炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシリオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。重合性不飽和基含有単量体(D)の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなど

のアクリル系単量体；アクリロニトリル、2、4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジェン系単量体；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。重合性不飽和基含有単量体

(D)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現するので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。重合性不飽和基含有単量体(D)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(7)で表される化合物が好ましい。



(式(7)中、R'は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R<sup>6</sup>は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、bは1、2または3である。ただし、R<sup>6</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>6</sup>は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類等。これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するボリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および

加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体として使用できる。上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体を用いる場合、この单量体は重合性不飽和基含有单量体(D)100重量部中、0.01~20重量部用いるのが好ましい。重合性不飽和基含有单量体(D)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する单量体であることが好ましい。

(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(C)が、さらに重合体(E)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(C)と重合体(E)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)~(ル)の方法で製造できる。

(ト)ポリオキシアルキレン重合体(C)とあらかじめ重合性不飽和基含有单量体(D)を重合して得られる重合体(E)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(C)中において重合性不飽和基含有单量体(D)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(K)中において重合性不飽和基含有单量体(D)の重合を行った後、重合体(K)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(C)の前駆体中ににおいて重合性不飽和基含有单量体(D)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(C)に変換する方法。

(ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有单量体(D)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(C)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。溶剤は、重合性不飽和基含有单量体(D)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(K)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(K)を存在させることもできる。重合性不飽和基含有单量体(D)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(ニ)で述べたのと同様である。本発明において重合体(E)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(C)/重合体(E)が100/1~1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1~1/100、さらに100/1~1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。重合体(E)は、ポリオキシ

アルキレン重合体(C)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。本発明に使用するエポキシ樹脂

(B)としては、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用でき、エポキシ基を2個以上有するものが特に好ましい。具体的なエポキシ樹脂(B)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノ

ボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシルエステル型エポキシ樹脂、グリシルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などが挙げられるが、これらに限定されない。本発明においてエポキシ樹脂(B)の使用割合は、重合体(A)に対して、重合体(E)を併用する場合は、重合体(A)と重合体(E)の合計に対して次のような範囲であることが好ましい。すなわち、(重合体(A)または重合体(A)と重合体(E)の合計)/エポキシ樹脂(B)が重量比で、100/1~100/300であることが好ましい。1/100~100/1であることが特に好ましい。エポキシ樹脂(B)がこれよりも少ない場合には、硬化物の強度が不充分となり、これよりも多い場合には伸度が不充分となる。本発明の組成物はさらにエポキシ硬化剤(F)を含有していてもよく、含有していることが好ましい。エポキシ硬化剤(F)としては

エポキシ樹脂(B)を硬化させる化合物として一般的に使用されているものが例示できる。具体的なエポキシ硬化剤(F)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン類、 $\alpha$ -フェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類、2級アミン類、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、およびこれらの塩、酸無水物類、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三フッ化ホウ素錯化合物類、イミダゾール類、ジアンジアミド類などが挙げられる。また水分と反応してアミンを生成する化合物もエポキシ硬化剤として使用できる。例えばジエチレントリアミン等のポリアミンとメチルエチルケトン等のカルボニル化合物の脱水反応で得られるケチミン化合物として知られる化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。エポキシ硬化剤(F)を使用する場合の使用割合は、重合体(A)とエポキシ樹脂(B)の合計に対して、重合体(E)を併用する場合は、重合体(A)とエポキシ樹脂(B)と重合体(E)の合計に対して次のような範囲であることが好ましい。すなわち、(重合体(A)とエポキシ樹脂(B)との合計または重合体(A)と重合体(E)とエポキシ樹脂(B)との合

40

50

13

計) / (エポキシ硬化剤 (F)) が重量比で、100 / 0. 1 ~ 100 / 30 であることが好ましい。本発明の組成物はさらにエポキシ基またはエポキシ基と反応しうる官能基と加水分解性ケイ素基を同一分子中に含有する化合物 (G) を含有していてもよい。該化合物におけるエポキシ基と反応しうる官能基としては、アミノ基、カルボキシル基、メルカブト基、などが挙げられるが特にこれらに限定されない。加水分解性ケイ素基としては、重合体 (A) に含まれる加水分解性ケイ素基と同様の基が好ましく、式 (1) で表される基が好ましい。化合物 (G) としては、エポキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカブト基含有シラン類、およびカルボキシル基含有シラン類がある。エポキシ基含有シラン類としては具体的には 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン等がある。アミノ基含有シラン類としては具体的には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン[H<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>n</sub>]、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレンテトラミン[H<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>n</sub>]、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、N-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等がある。メルカブト基含有シラン類としては具体的には、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルジエトキシシラン等がある。カルボキシル基含有シラン類としては具体的には、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等がある。化合物 (G) を使用する場合の使用割合は、重合体 (A) とエポキシ樹脂 (B) の合計に対して、重合体 (E) を併用する場合は、重合体 (A) とエポキシ樹脂 (B) と重合体 (E) の合計に対して次

14

のような範囲であることが好ましい。すなわち、(重合体 (A) とエポキシ樹脂 (B) の合計または重合体 (A) と重合体 (E) とエポキシ樹脂 (B) の合計) / 化合物 (G) が重量比で 100 / 0. 1 ~ 100 / 30 であることが好ましい。また、本発明では組成物中重合体 (A) または化合物 (G) 中の加水分解性ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。硬化促進触媒としては、チタン酸アルキルエステル、有機ケイ素チタン酸塩、2-エチルヘキサン酸スズおよびジブチルスズジラウレートのようなカルボン酸の金属塩；ジアルキルスズオキシドとフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)やテトラエチルシリケートなどのエステル化合物との反応物、ジブチルアミン-2-エチルヘキサンエート等のようなアミン塩；アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジアルキルスズビスマセチルアセトナート等の金属キレート化合物、並びにこれらの金属塩等と有機アミン化合物、他の酸性触媒および塩基性触媒を使用してもよい。

(室温硬化性組成物) 本発明の室温硬化性組成物は、必須ではないが、充填剤、可塑剤、硬化促進触媒、溶剤、脱水剤、チキソ性付与剤、老化防止剤、その他の添加剤を含むことも可能である。以下、それら添加剤について説明する。

(充填剤) 充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (E) の合計 100 重量部に対して 0. 001 ~ 1 000 重量部、特に 50 ~ 250 重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径 1 μm 以下の軽質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径 1 ~ 3 μm の軽質炭酸カルシウム、平均粒径 1 ~ 20 μm の重質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム類、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパルーン、ガラスパルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

(可塑剤) 可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (E) の合計 100 重量部に対して 0. 001 ~ 1 000 重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル

50

15

類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス（2-メチルノニル）、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ベンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4、5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可塑剤。

16

下記等のキレートスズ化合物およびこれらのスズ化合物とアルコキシランとの反応生成物（ただし、 $a$   $c$   $a$   $c$  はアセチルアセトナト配位子を表す）。 $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_{11})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(C_6H_5O)Sn(acac)$ 。下記のスズ化合物。 $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OCOCH_3)(C_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(C_4H_9-n)_2$ 。

(溶剤) また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(E)の合計100重量部に対して0.001~500重量部が好ましい。溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソベンチルアルコール、ヘキシリアルコール等が特に好ましい。

(脱水剤) また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A) または重合体(A) と重合体(E) の合計100重量部に対して0.001~30重量部が好ましい。具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物等を使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン

30 がコスト、効果の点から特に好ましい。

40

(手書き鉛筆専用) 曲が重ね鉛の改善のため手書き鉛筆

(チキソ付与剤) また塗装性の改善のためチキソ付与剤を使用してもよい。このようなチキソ付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミド等が用いられる。

(老化防止剤) また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

り改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(E)の合計100重量部に対して0.001~50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(E)の合計100重量部に対して0.001~50重量部が好ましい。このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油等に代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性、ボイル油変性等)などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が、挙げられる。本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【実施例】製造例1~20で製造した重合体(P1~P20)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1~10において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 $M_w/M_n$ はゲルバーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオール用いて作成した。製造例11~12においては、分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレンを用いて作成した。

(製造例1) グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た(これを重合体U1とする。)。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

(製造例2) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピ

レンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

(製造例3) グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基を併有する重合体P3を得た。

(製造例4) グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカブトプロビルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルを用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体P4を得た。

(製造例5) グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロビルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量18000の重合体P5を得た。

(製造例6) グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する重合体P6を得た。

(製造例7) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシ

ランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

(製造例8) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体P8を得た。

(製造例9) 水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレンジオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させて末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド( $M_w/M_n = 1.9$ )を得た。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P9を得た。

(製造例10) 水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000、かつ $M_w/M_n = 1.9$ のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリオキシプロピレンを得た。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体P10を得た。

(製造例11) 特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90°C12時間で反応させ、さらにオルトキ酸メチルとメタノールを反応することで末端にトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P11を得た。

(製造例12) 特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90°C12時間で反応させ、さらにオルトキ酸メチルとメタノールを反応することで末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P12を得た。

(製造例13) 末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P13を得た。

(製造例14) 末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学社製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端にメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P14を得た。

(製造例15) 70gの重合体P1のうち50gを300cm<sup>3</sup>の4ツロフラスコに入れた。110°Cに保ちながら、重合体P1の残りの20gとスチレン15gとアクリロニトリル15gとアゾビスイソブチロニトリル0.6gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応单量体を110°C、0.1mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、重合体P15を得た。

(製造例16) 原料を重合体P1(トリメトキシシリル基末端)の代わりに重合体P6(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例15と同様にして重合体P16を製造した。

(製造例17) 重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100°Cに加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリシジルメタクリレート5gおよび3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下に滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下して後、100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100°C減圧下でトルエンを留去して、白濁の重合体P17を得た。

(製造例18) 原料を重合体P1(トリメトキシシリル基末端)の代わりに重合体P6(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例17と同様にして重合体P18を製造した。

(製造例19) 重合体P1の100gを攪拌機つきの反応器に入れた。これを100°Cに加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン18g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下に滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下して後、100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100°C減圧下でト

ルエンを留去して、白濁の重合体P19を得た。

(製造例20) 原料を重合体P1(トリメトキシシリル基末端)の代わりに重合体P6(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例19と同様にして重合体P20を製造した。

(実施例1～6および比較例1～5) 重合体P1～P10のうち、表1または表2に示す重合体100部、エピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5部、およびジブチルスズジラウレート2部を添加し、よく混合し組成物を得た。実施例4のみは重合体としてP1とP8とを重量比7/3で混合した混合物100部を使用した。

(実施例7および比較例6) 有機重合体P1またはP6のうち、表1または2に示す重合体100部、エピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5部、ジブチルスズジラウレート2部、および3-アミノプロピルトリメトキシランの2部を添加し、よく混合し組成物を得た。

<接着性試験>長さ100mm、幅20mm、厚さ1mmのアルミニウム板2枚の被着面を溶剤で拭き、上記組成物をそれぞれに塗布し、スペーサーを使用して組成物の層が長さ70mm、幅20mm、厚み1mmとなるように試験体を作製し、20°Cで1日後および7日後とさらに50°Cで7日間養生を行った各時点でのT型剥離強度(単位: kg/25mm)をJIS K6854に準じ、200mm/分の引っ張り速度で測定した。結果を表1および表2に示す。

(実施例8～10および比較例7～8) 重合体(P11～P14)のうち、表3に示す重合体100部、膠質炭酸カルシウム(白石化学工業社製の白艶華CCR)50\*

\*部、エピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5部、硫酸ナトリウム水和物5部を添加し、さらにヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバガイギー社製イルガノックス245)2部、ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製LA63)2部、3-(N-2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシラン1部、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシラン2部をよく混合し、最後にジブチルスズビスマセチルアセトナート2部をすばやく混合して組成物を得た。なお実施例10はP11/P12=1/1(重量比)にて混合した重合体を使用した。実施例1と同様の方法で接着性試験を行った結果を表3に示す。

(実施例11～14および比較例9～11) 重合体(P15～P20)のうち、表4に示す重合体100部、膠質炭酸カルシウム(白石化学工業社製の白艶華CCR)50部、エピコート828(油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂)50部、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール5部、硫酸ナトリウム水和物5部を添加し、さらにヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバガイギー社製イルガノックス245)2部、ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製LA63)2部、3-アミノプロピルトリメトキシラン1部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン1部をよく混合し、最後にジブチルスズビスマセチルアセトナート2部をすばやく混合して組成物を得た。なお実施例14はP15/P16=1/1(重量比)にて混合したものと重合体として使用した。実施例1と同様の方法で接着性試験を行った結果を表4に示す。

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7
重合体	P1	P2	P3	P1/ P8	P4	P5	P1
T型剥離強度							
20°C×1日後	4.2	3.8	2.9	3.4	4.5	0.3	4.5
20°C×7日後	5.2	6.1	4.0	4.2	4.8	1.5	5.5
20°C×7日後 +50°C×7日後	5.8	5.5	4.9	5.2	5.0	4.8	6.1

【表2】

	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
重合体	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 6
T型剥離強度						
20℃×1日後	0.3	-	1.2	1.0	0.9	0.2
20℃×7日後	1.5	0.9	2.1	2.5	2.2	2.0
20℃×7日後 +50℃×7日後	4.8	4.5	4.2	4.0	3.9	5.7

【表3】

	実施 例 8	実施 例 9	実施 例 10	比較 例 7	比較 例 8
重合体	P 11	P 13	P 11 / P 12	P 12	P 14
T型剥離強度					
20℃×1日後	6.5	7.0	4.8	1.9	2.2
20℃×7日後	8.2	8.5	7.5	6.3	7.8
20℃×7日後 +50℃×7日後	9.0	9.5	9.2	8.0	8.8

【表4】

	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14	比較 例 9	比較 例 10	比較 例 11
重合体	P 15	P 17	P 19	P 15 / P 16	P 16	P 18	P 20
T型剥離強度							
20℃×1日後	7.5	7.3	6.9	6.0	3.5	3.2	2.8
20℃×7日後	9.6	8.8	8.8	11.2	8.8	7.9	6.8
20℃×7日後 +50℃×7日後	11.3	10.2	10.5	12.5	11.9	9.8	10

【発明の効果】以上示したように、本発明の室温硬化性 \* わめて短い。

組成物は硬化性に優れ、特に接着性発現に至る時間がき \* 40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
C 08 L 101/10

識別記号

F I  
C 08 L 101/10

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 AC033 AC063 AC093 BB013  
BB20X BC033 BC093 BC113  
BD013 BE043 BF013 BF023  
BG013 BG043 BG053 BG063  
BG093 BG103 BG133 CD02W  
CD05W CD06W CD08W CD11W  
CD12W CD13W CD14W CD193  
CF03X CG02X CH05X CL014  
CN024 EN046 EN076 ET006  
EU116 EX037 EX067 EX077  
EX087 EY016 FD010 FD020  
FD030 FD144 FD146 FD150  
FD200 GH00 GJ00  
4J005 AA12 BB04 BD08